

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 480 251 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **91116394.7**(51) Int. Cl.⁵: **C09D 175/14, C08F 2/46**(22) Anmeldetag: **26.09.91**(30) Priorität: **06.10.90 DE 4031732**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.92 Patentblatt 92/16(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: **Beck, Erich, Dr.**
Konrad-Adenauer-Strasse 15
W-6721 Harthausen(DE)
Erfinder: **Renz, Hans, Dr.**
Gartenstrasse 45
W-6701 Meckenheim(DE)
Erfinder: **Haeberle, Karl, Dr.**
Deidesheimer Strasse 3
W-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Licht, Ulrike, Dr.**
Q 4,9,
W-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Keil, Edmund**
Kranichstrasse 9
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Lokai, Matthias**
Gruenstadter Strasse 11
W-6753 Enkenbach-Alsenborn(DE)(54) **Strahlenhärtbare, wässrige Bindemitteldispersionen.**

(57) Strahlungshärtbare, wässrige Bindemitteldispersionen, enthaltend als Bindemittelkomponenten

(A) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) eines in Wasser dispergierten Polyurethans, welches einen K-Wert größer 40 (gemessen in Dimethylformamid) hat oder in Dimethylformamid nicht löslich ist und einen Gehalt an polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen von maximal 0,2 mol pro 100 g Polyurethan aufweist, und

(B) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) eines in Wasser dispergierten Präpolymeren oder Präpolymerengemischs mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 mol polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Gruppen pro 100 g Präpolymer oder Präpolymerengemisch und einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000, wobei der K-Wert (gemessen in Dimethylformamid) kleiner 40 ist, und

(C) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines Schutzkolloids.

Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare, wäßrige Bindemitteldispersionen, enthaltend

(A) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) eines in Wasser dispergierten Polyurethans, welches einen K-Wert größer 40 (gemessen in Dimethylformamid) hat oder in Dimethylformamid nicht löslich ist und einen Gehalt an polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen von maximal 0,2 mol pro 100 g Polyurethan aufweist, und

(B) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) eines in Wasser dispergierten Präpolymeren oder Präpolymerengemischs mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 mol polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Gruppen pro 100 g Präpolymer oder Präpolymerengemisch und einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000, wobei der K-Wert (gemessen in Dimethylformamid) kleiner 40 ist, und

(C) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines Schutzkolloids.

Strahlungshärtbare, wäßrige Bindemitteldispersionen von Polyurethanen, Polyestern, Polyethern und anderen Präpolymeren sind, z.B. aus der DE-A-28 53 921, bekannt. In der DE-A-34 37 918 sind wäßrige Polyurethanacrylatdispersionen beschrieben, in denen die Polyurethanacrylate eine Doppelbindungszahl von 2,5 bis 15 g Brom pro 100 g Polyurethanacrylat (\pm 0,016 bis 0,09 mol Brom, bzw. mol Doppelbindungen pro 100 g Polyurethanacrylat) aufweisen. Die mit diesen Dispersionen hergestellten Beschichtungen sind durch gute elastische Eigenschaften gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Anzahl der Doppelbindungen und der damit verbundenen geringen Vernetzungsdichte ist die Härte dieser Beschichtungen jedoch ungenügend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher wäßrige, strahlungshärtbare Bindemitteldispersionen, die Beschichtungen mit sehr guter Elastizität und großer Härte ergeben. Gleichzeitig sollen die Beschichtungen auf Substratoberflächen gut haften und eine gute Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die wäßrigen, strahlungshärtbaren Bindemitteldispersionen gemäß Anspruch 1 gefunden.

Die weiteren Ausführungen betreffen die einzelnen Komponenten der Bindemitteldispersionen sowie ihre Verwendung zur Beschichtung von Oberflächen.

Geeignete Polyurethane (A) werden erhalten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyaminen oder Polyolen als Kettenverlängerer, gegebenenfalls mit monofunktionellen Alkohol- oder Am-

inverbindungen und gegebenenfalls mit Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Hydroxyl- oder Aminogruppe.

Insbesondere werden bei der Herstellung des Polyurethans, bezogen auf

a) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats

folgende Grammäquivalentmengen von Verbindungen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen eingesetzt:

b) 0,1 - 0,8 Grammäquivalente OH eines Polyols mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 6000 g/mol

c) 0 - 0,8 Grammäquivalente OH eines Polyols mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 399 g/mol

d) 0 - 0,4 Grammäquivalente NH eines Polyamins mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Aminogruppen

e) 0 - 0,4 Grammäquivalente OH eines Aminoalkohols mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Aminogruppe

f) 0 - 0,5 bevorzugt 0,05 - 0,5 Grammäquivalente OH oder NH einer Verbindung mit ionische Gruppen oder in Ionengruppen überführbaren Gruppen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Hydroxyl- oder Aminogruppe,

g) 0 - 0,2 Grammäquivalente OH oder NH von monofunktionellen Amin- oder Hydroxylverbindungen

und gegebenenfalls

h) soviel Grammäquivalente OH einer Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, daß im Polyurethan maximal 0,2 mol polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Gruppen ($>C=C<$ Gruppen) pro 100 g des Polyurethans vorhanden sind,

wobei die Summe der Grammäquivalente der gegenüber Isocyanat reaktiven Amino- und Hydroxylgruppen im allgemeinen 0,9 bis 1,1, insbesondere 0,95 bis 1,05 beträgt.

Bevorzugt beträgt der Gehalt an polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen im Polyurethan 0,01 bis 0,2, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,08 mol pro 100 g des Polyurethans.

Das Polyurethan hat einen K-Wert (nach Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, 58 (1932)) gemessen in Dimethylformamid bei 25°C von mehr als 40 oder ist bei 25°C in Dimethylformamid, z.B. aufgrund seines besonders hohen Molekulargewichts oder weil es sich um ein vernetztes Polyurethan handelt, unlöslich, so daß ein K-Wert nicht mehr bestimmt werden kann.

Zu den Aufbaukomponenten des ethylenisch ungesättigten Polyurethans ist folgendes zu bemerken:

Geeignete Polyisocyanate a) sind organische Ver-

bindungen, die mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweisen. Vorzugsweise werden Diisocyanate $X(NCO)_2$ eingesetzt, wobei X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenwasserstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenwasserstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenwasserstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanato-toluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylen-diisocyanat, sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische, wie besonders Gemische aus aliphatischen bzw. cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanaten im Molverhältnis 1 : 4 bis 5 : 1. Es ist auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate anteilig mitzuverwenden.

Bei den Polyolen b) des Molekulargewichtsbereiches zwischen 400 und 6000 g/mol, bevorzugt 800 bis 4000 g/mol, besonders bevorzugt 1400 bis 3000 g/mol, handelt es sich um Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole.

Bei den Polyesterpolyolen handelt es sich insbesondere um die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetra-chlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und

-(1,3), Butandiol-(1,4), -(1,3) und -(2,3), Butendiol-(1,4), Butindiol-(1,4), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexan-dimethanol (1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Pentandiol-(1,5), Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylolethan, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

Geeignet sind auch Polyesterpolyole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um difunktionelle, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen bzw. Lactongemischen, wie z.B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton an geeignete difunktionelle Startermoleküle, z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen, zweiwertigen Alkohole handelt. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Die - gegebenenfalls im Gemisch mit Polyesterpolyolen - einsetzbaren Polyetherpolyole, insbesondere -diole, sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin erhältlich.

Als Polyole c) mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 399 g/mol, eignen sich z.B. die entsprechenden unter b) aufgeführten, zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Diole und Triole, sowie höher als trifunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit oder Sorbit.

Bei den gegebenenfalls einzusetzenden Komponenten d) handelt es sich um mindestens difunktionelle Amin-Kettenverlängerer bzw. Vernetzer des Molekulargewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, ohne tertiäre Aminogruppen. Beispiele hierfür sind Diamine, wie Ethylendiamin, Hexamethylen-diamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, 1,2-Diamino-propan, Hydrazin,

Hydrazinhydrat oder Triamine, wie Diethylen-
triamin. Sie können in Anteilen von 0 bis 2,0 Mol/Mol
Komponente b) eingesetzt sein, insbesondere zur
Kettenverlängerung von isocyanatgruppenhaltigen
Prepolymeren vor oder insbesondere im Falle von
Triaminen nach der Dispergierung in Wasser. Die
aminogruppenhaltigen Kettenverlängerer können
auch in blockierter Form, z.B. in Form der entspre-
chenden Ketimine (vgl. z.B. die CA-PS 1 129 128),
Ketazine (vgl. etwa die US-PSen 4 269 748 und 4
269 748) oder Aminsäuren (s. US-PS 4 292 226)
eingesetzt sein. Auch Oxazolidine, wie sie bei-
spielsweise gemäß den US-PSen 4 192 937 und 4
192 937 verwendet werden, stellen verkappte Di-
amine dar, die für die Herstellung der erfindungs-
gemäßen Polyurethan-Dispersionen zur Kettenver-
längerung der Isocyanat-Prepolymeren eingesetzt
werden können. Bei der Verwendung derartiger
verkappter Diamine werden diese im allgemeinen
mit den Isocyanat-Prepolymeren in Abwesenheit
von Wasser vermischt und diese Mischung an-
schließend mit dem Dispersionswasser oder einem
Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß in-
termediär hydrolytisch die entsprechenden Diami-
ne freigesetzt werden.

Bei den gegebenenfalls einzusetzenden Kom-
ponenten e) handelt es sich um Aminoalkohole wie
Ethanolamin, Isopropanolamin, Methylethanolamin
oder Aminoethoxyethanol.

Als Aufbaukomponenten f) werden Verbindun-
gen eingesetzt, die mindestens eine, vorzugsweise
zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige
Gruppen und außerdem ionische Gruppen oder
durch eine einfache Neutralisations- oder Quar-
ternierungsreaktion in ionische Gruppen überführbare
potentiell ionische Gruppe aufweisen. Durch Ein-
führung der Aufbaukomponenten f) werden die Po-
lyurethane selbst dispergierbar, d.h. beim Disper-
gieren in Wasser werden in diesem Fall keine
Dispergierhilfsmittel (Schuttkolloid oder Emulgato-
ren) mehr benötigt. Die Einführung der kationi-
schen und anionischen Gruppen erfolgt durch Mit-
verwendung von (potentielle) kationische Gruppen
aufweisenden Verbindungen mit gegenüber Isocy-
anatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen
oder (potentielle) anionische Gruppen aufweisen-
den Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgrup-
pen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Zu dieser
Gruppe von Verbindungen gehören beispielsweise
tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit
vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen,
wie sie beispielsweise durch Alkoxylierung von
zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffato-
me aufweisenden Aminen, z.B. N-Methylamin, Ani-
lin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher
Weise zugänglich sind. Derartige Polyether weisen
im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol
liegendes Molekulargewicht auf. Vorzugsweise wer-

den jedoch die ionischen Gruppen durch Mitver-
wendung von vergleichsweise niedermolekularen
Verbindungen mit (potentiellen) ionischen Gruppen
und gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen
Gruppen eingeführt. Beispielsweise hierfür sind in
den US-PSen 3 479 310 und 4 056 564 sowie der
GB-PS 1 455 554 aufgeführt. Auch Dihydrox-
yphosphonate, wie das Natriumsalz des 2,3-
Dihydroxypropan-phosphonsäure-ethylesters oder
das entsprechende Natriumsalz der nichtverester-
ten Phosphonsäure, können als ionische Aufbau-
komponente mitverwendet werden.

Besonders bevorzugte (potentielle) ionische
Aufbaukomponenten f) sind N-Alkyldialkanolamine,
z.B. N-Methyldiethanolamin, N-Ethylendiethanol-
amin, Diaminosulfonate, wie das Na-Salz der N-(2-
Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure, Dihydrox-
ysulfonate, Dihydroxycarbonsäuren, wie Dimethy-
lolpropionsäure, Diaminocarbonsäuren bzw. -
carboxylate, wie Lysin oder das Na-Salz der N-(2-
Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und Diami-
ne mit mindestens einem zusätzlichen tertiären
Aminstickstoffatom, z.B. N-Methyl-bis-(3-aminopro-
pyl)-amin.

Die Überführung der gegebenenfalls zunächst
in das Polyadditionsprodukt eingebauten potenti-
ellen ionischen Gruppen zumindest teilweise in i-
onische Gruppen geschieht in an sich üblicher Weise
durch Neutralisation der potentiellen anionischen
und kationischen Gruppen oder durch Quarternie-
rung von tertiären Amin-Stickstoffatomen.

Zur Neutralisation von potentiellen anionischen
Gruppen, z.B. Carboxylgruppen, werden anorgani-
sche und/oder organische Basen eingesetzt wie
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat,
Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak oder primä-
re, sekundäre und besonders tertiäre Amine, z.B.
Triethylamin oder Dimethylaminopropanol.

Zur Überführung der potentiellen kationischen
Gruppen, z.B. der tertiären Amingruppen in die
entsprechenden Kationen, z.B. Ammoniumgruppen,
sind als Neutralisationsmittel anorganische oder or-
ganische Säuren, z.B. Salzsäure, Essigsäure, Fu-
marsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure,
Oxalsäure oder Phosphorsäure oder als Quarternie-
rungsmittel, z.B. Methylchlorid, Methyljodid, Dime-
thylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester
oder Bromacetamid geeignet. Weitere geeignete
Neutralisations- und Quarternierungsmittel sind z.B.
in der US-PS 3 479 310, Spalte 6, beschrieben.

Diese Neutralisation oder Quarternisierung der
potentiellen Ionengruppen kann vor, während, je-
doch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddi-
tionsreaktion erfolgen.

Die Mengen der Aufbaukomponente f), bei po-
tentiellen ionengruppenhaltigen Komponenten unter
Berücksichtigung des Neutralisations- oder Quar-
ternierungsgrades, ist geeigneterweise so zu wäh-

len, daß die Polyurethane einen Gehalt von 0,05 bis 2 m Äqu/g Polyurethan, vorzugsweise von 0,07 bis 1,0 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,7 m Äqu/g Polyurethan an ionischen Gruppen aufweisen.

Bei den gegebenenfalls mitzuverwendenden Komponenten g) handelt es sich bevorzugt um einwertige Polyetheralkohole des Molgewichtsgebietes 500 bis 10 000 g/mol, vorzugsweise von 1 000 bis 5 000 g/mol. Einwertige Polyetheralkohole sind durch Alkoxylierung von einwertigen Startermolekülen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxyierungsmittel Ethylenoxid oder Gemische von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, besonders Propylenoxid eingesetzt werden. Im Falle der Verwendung von Alkylenoxidgemischen enthalten diese jedoch vorzugsweise mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 65 Mol-% Ethylenoxid.

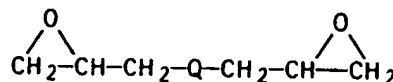
Durch die Komponente g) können in den Polyurethanen somit gegebenenfalls in end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten vorliegende Polyethylenoxidsegmente eingebaut sein, die im Polyurethan neben den ionischen Gruppen den hydrophilen Charakter beeinflussen.

Die Verbindungen der genannten Art mit innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten vorliegenden Polyethylenoxideinheiten werden, so man von ihnen Gebrauch macht, in solchen Mengen eingesetzt, daß in den Polyurethan-Disperisonen von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.%, innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten eingebauten Polyethylenoxideinheiten in den Polyurethanen vorliegen. Die Gesamtmenge der hydrophilen Struktureinheiten (ionische Gruppen und Ethylenoxideinheiten der zuletzt genannten Art) muß jedoch stets so gewählt werden, daß die Dispergierbarkeit der Polyurethane in Wasser gewährleistet ist.

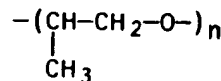
Weitere Beispiele von bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen als Komponenten a) bis e) einsetzbaren Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 bis 42 und Seiten 44 bis 54 und Band II, 1964, Seiten 5 bis 6 und 198 bis 199, beschrieben.

Als Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen h) kommen z.B. Ester von Acryl- oder Methacrylsäure mit Polyolen in Frage, wobei mindestens eine OH-Gruppe des Polyols unverestert bleibt. Besonders geeignet sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OOC}(\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ ($n = 2$ bis 8; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$) und ihre Stellungsisomeren, Mono(Meth)acrylsäureester von Polyetherdiolen $\text{HO}(\text{CHR}^2\text{CHR}^3\text{O})_m\text{OC}(\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$;

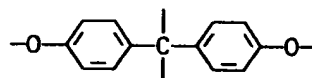
$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $m = 2$ bis 20), Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritdi- und tri(meth)acrylat oder Reaktionsprodukte von Epoxidverbindungen mit (Meth)acrylsäure, wie sie z.B. in der US-A-357 221 genannt sind. Besonders geeignet für Beschichtungen mit großer Härte sind die Addukte von (Meth)Acrylsäure mit Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Q z.B. $-\text{O}-$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ oder



mit $n = 1 - 10$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{O}-$ mit $m = 1$ bis 8 bedeutet oder Q für einen Rest



steht, wobei dieser Rest sich z.B. von 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Bisphenol A, Bisphenol K oder kernsubstituierten oder hydrierten Derivaten dieser Verbindungen ableiten kann.

Verwendbar sind auch Addukte von (Meth)Acrylsäure an epoxidierte Diole wie z.B. 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-cyclohexancarboxylat.

Besonders bevorzugt ist das Addukt von Acrylsäure an den Bisglycidylether von Bisphenol A.

Die Herstellung des Polyurethans A) kann nach üblichen Methoden, wie sie z.B. in der DE-A-34 37 918 beschrieben sind, erfolgen.

Bevorzugt wird zunächst in einem inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Methylalkylketon oder N-Methylpyrrolidon aus den Komponenten a), b), h), gegebenenfalls c), e), g), h) und f), falls f) keine Aminogruppen enthält, eine Vorstufe mit noch endständigen Isocyanatgruppen hergestellt. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise bei 50 bis 100°C.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen und bekannten Katalysatoren, wie Dibutylzinn-dilaurat, Zinn-II-octoat oder 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet sein.

Um eine unerwünschte, vorzeitige Polymerisation der ungesättigten Gruppen zu vermeiden, wer-

den, vorteilhaft bereits bei der Herstellung des Polyurethans, Polymerisationsinhibitoren zugesetzt. Hierfür sind beispielsweise Chinone, Phenothiazin, Phenole oder Phenolderivate, wie p-Benzochinon, Hydrochinon, p-Methoxyphenol u.a. Verbindungen geeignet, wie sie z.B. beschrieben sind in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 7, 1967, p. 644-664 Editors: Mark, Gaylörd und Bikales, Interscience Publishers, Wiley + Sons, New York-London-Sydney.

Das so erhaltene Polyurethan kann gegebenenfalls nach (weiterer) Verdünnung mit Lösungsmitteln der oben genannten Art, bevorzugt niedrigsiedenden Lösungsmitteln mit Siedepunkten unter 100 °C, bei einer Temperatur zwischen 20 und 80 °C mit aminofunktionellen Produkten der Komponente f) und gegebenenfalls d) weiter umgesetzt werden.

Die Überführung potentieller Salzgruppen, z.B. Carboxylgruppen oder tertiärer Aminogruppen, welche über die Komponente f) in das Polyurethan eingeführt wurden, in die entsprechenden Ionen erfolgt durch Neutralisation mit Basen oder Säuren oder durch Quarternisierung der tertiären Aminogruppen vor oder nach dem Dispergieren der Lösung in Wasser.

Nachdem die Lösung in Wasser dispergiert worden ist, wird das organische Lösungsmittel abdestilliert.

Der Gewichtsanteil des Wassers in der Dispersion wird allgemeinen so bemessen, daß wäßrige Polyurethan-Dispersionen mit 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 50 Gew.-% Feststoffgehalt erhalten werden.

Die erfindungsgemäße strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersion enthält neben der Komponenten (A) noch 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von (A), (B) und (C) eines in Wasser dispergierten Präpolymeren oder Präpolymerengemischs (B) mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 mol polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Gruppen pro 100 g Präpolymer oder Präpolymerengemisch und einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000 g/mol, wobei der K-Wert (gemessen bei 25 °C in Dimethylformamid kleiner 40 ist.

Bevorzugt enthält das Präpolymer oder Präpolymerengemisch 0,1 bis 0,5 mol polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Das Molekulargewicht beträgt bevorzugt 300 bis 2000 g/mol. Der K-Wert ist bevorzugt kleiner als 30, besonders bevorzugt kleiner als 20.

Das Präpolymer oder Präpolymerengemisch ist als solches bei 20 °C und Normaldruck in der Regel flüssig.

Bei Verwendung eines Präpolymerengemischs können auch Präpolymere eingesetzt werden, die bei 20 °C und Normaldruck fest sind, solange das Präpolymerengemisch flüssig ist.

Bei Verwendung von flüssigen und festen Präpolymeren ist es nicht unbedingt notwendig, zunächst ein flüssiges Präpolymerengemisch herzustellen. Die einzelnen Präpolymeren können getrennt in Wasser dispergiert werden. Von Bedeutung ist lediglich, daß die Präpolymeren im Gemisch eine flüssige Phase ergeben und so gegenüber den nicht fließfähigen Polyurethanteilchen (A) beweglich sind. Dadurch wird erheblich zur Filmbildung und Ausbildung eines besseren Verbunds beigetragen.

Bei den Präpolymeren kann es sich um Polyester, Polyether, Polyepoxide, Polyurethane oder radikalisch polymerisierte Polymere oder Copolymere handeln, welche durch Umsetzung mit Verbindungen wie Acrylsäure oder Methacrylsäure polymerisierbare Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten.

Folgende Präpolymere sind bevorzugt:

1. Bei den Polyestern handelt es sich bevorzugt um Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, die aus (cyclo)aliphatischen C₅ bis C₁₂ bzw. C₂- bis C₁₂- und/oder aromatischen C₅-C₁₄-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure bzw. deren Derivate, und vorzugsweise 2 bis 5-wertigen C₂-C₁₀-Alkoholen, wie Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Hydroxy-pivalinsäureneopentylglykolester, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit sowie α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure und/oder Dicarbonsäurehalbester von Monoalkoholen, wie Malein-, Fumar- und Itaconsäurehalbester mit C₁- bis C₄-Monoalkoholen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind, nach den üblichen Verfahren hergestellt werden können.

2. Bei den Polyethern handelt es sich bevorzugt um aliphatische Polyether, welche durch Umsetzung von zwei- oder mehrwertigen, insbesondere zwei- bis dreiwertigen C₂- bis C₁₀-Alkoholen mit Epoxiden z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid und ethylenisch ungesättigten Alkoholen, z.B. Allylalkohol, Methallylalkohol, Crotylalkohol, Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureestern oder bevorzugt ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure erhalten werden.

3. Bei den Polyepoxiden handelt es sich bevorzugt um Polyepoxide mit durchschnittlich 2 bis 4, insbesondere 2 Epoxidgruppen pro Molekül, beispielsweise Polyglycidylether mehrwertiger Alkohole, wie sie auch unter 1) genannt sind,

Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, wie Bisphenol A, Novolake, Glycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie sie auch unter 1) genannt sind, andere Glycidylverbindungen, beispielsweise Triglycidylisocyanurat, welche mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie sie auch unter 1) genannt sind insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, umgesetzt sind.

4. Bei den Polyurethanen handelt es sich bevorzugt um ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Polyurethan, das aus C₂- bis C₁₀-aliphatischen und/oder C₅- bis C₂₀ aromatischen Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanate beispielsweise Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanat, gegebenenfalls daraus hervorgehenden Di- oder Trimeren z.B. deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate, sowie deren Umsetzungsprodukte, und wasserstoffaktiven Verbindungen, wie z.B. mehrwertigen Alkoholen, die unter 1) genannt sind, polyfunktionellen Aminen und/oder Aminoalkoholen, sowie hydroxylgruppenhaltigen C₁- bis C₁₂-Alkyl(meth-)acrylaten, wie Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat und/oder Butandiolmono(meth-)acrylat, hergestellt werden kann. Die Summe der Grammäquivalente der gegenüber Isocyanat reaktiven Hydroxyl- und Aminogruppen beträgt, bezogen auf 1 Grammäquivalent Isocyanat, bevorzugt 0,95 bis 1,05.

5. Bei den radikalisch polymerisierten Polymeren oder Copolymeren handelt es sich bevorzugt Copolymere von Styrol, und/oder Acrylestern z.B. C₁-C₁₂-Alkyl(meth-)acrylaten, mit geringen Mengen funktionalisierten Monomeren, z.B. C₁-C₈-Hydroxyalkyl(meth-)acrylaten oder Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Isocyanatoethylacrylat, welche mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie sie z.B. unter 1) oder voranstehend genannt sind, insbesondere aber Acrylsäure und Methacrylsäure, umgesetzt werden, und so einen Gehalt an polymerisierbaren Kohlenstoffdoppelbindungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Polyester, Polyether und Polyepoxide. Die Präpolymeren können auch aminmodifiziert sein, z.B. durch Anlagerung von primären oder sekundären Aminen an Doppelbindungen (Michael-Addition). Die Komponente (B) kann zunächst in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, z.B. den bei der Herstellung der Komponenten (B) verwendeten Lösungsmitteln gelöst vorliegen. Geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, Propanole, Butanole, Ethylacetat, Butylacetat, Methylenchlorid, Xylole

oder Toluol; bevorzugt sind Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Isopropanol und Isobutanol. Die Lösung der Komponente (B) wird dann in Wasser dispergiert und die organischen Lösungsmittel abdestilliert. Komponente (B) kann auch direkt in Wasser dispergiert werden.

Im allgemeinen beträgt der Feststoffgehalt solcher wäßriger Dispersionen der Komponenten (B) 20 bis 80 Gew.-%.

Die Komponente (B) kann selbstdispersierbar sein, so daß kein Dispersierhilfsmittel (Schutzkolloid oder Emulgator) benötigt wird. Bevorzugt ist sie nicht selbst dispersierbar und wird mit Hilfe eines Schutzkolloids dispergiert. Dem Wasser wird daher bereits vor dem Dispergieren der Komponenten (B) bzw. der organischen Lösung der Komponenten (B) ein Schutzkolloid zugesetzt.

Das Schutzkolloid wird in diesem Fall im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf (B), eingesetzt. Es handelt sich dabei vorzugsweise um wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat bzw. -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetatgehalt, Celluloseether, Gelatine oder Mischungen dieser Stoffe. Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 mol-% und/oder ein Vinylpyrrolidon/Vinylpropionat-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Außerdem können nichtionische, in besonderen Fällen auch ionische Emulgatoren verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind längerkettige Alkohole oder Phenole unterschiedlichen Eth- und/oder Propoxylierungsgrades (Addukte von 4-50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid). Besonders vorteilhaft sind Kombinationen der oben genannten Schutzkolloide mit derartigen Emulgatoren, da mit ihnen feinteiligere Dispersionen erhalten werden.

Die erfindungsgemäße Bindemitteldispersion enthält als Komponente (C) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von (A), (B) und (C) eines voranstehend genannten Schutzkolloids.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Bindemitteldispersionen können die wäßrigen Dispersionen der Komponenten (A) und (B) gemischt werden.

Bevorzugt wird eine wäßrige Dispersion eines selbst dispersierbaren Polyurethans (A) mit der wäßrigen Dispersion eines Präpolymeren (B), wel-

ches mit Hilfe eines Schutzkolloids dispergiert ist, gemischt.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Bindemitteldispersion 19,9 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 79,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von (A), (B), und (C) der Komponenten (A).

Der Gewichtsanteil der Komponenten (B) beträgt dementsprechend bevorzugt 19,9 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 59,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von (A), (B) und (C).

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Bindemitteldispersion kann entsprechend der gewünschten Viskosität eingestellt werden. Im allgemeinen liegt der Feststoffgehalt zwischen 20 und 80, insbesondere zwischen 20 und 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können weitere Zusätze, z.B. Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel enthalten.

Zur Strahlungshärtung durch UV-Licht werden den Dispersionen Photoinitiatoren zugesetzt.

Als Photoinitiatoren in Betracht kommen z.B. Benzophenon, Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton, Anthron und halogenierte Benzophenone. Ferner eignen sich Benzoin und seine Derivate. Ebenfalls wirksame Photoinitiatoren sind Anthrachinon und zahlreiche seiner Derivate, beispielsweise β -Methylantrachinon, tert.-Butylantrachinon und Anthrachinoncarbonsäureester und Acylphosphinoxide, z.B. Lucirin® TPO. Die Photoinitiatoren können auch an das Polymergerüst gebunden sein, z.B. durch Copolymerisation von mit Methacrylatgruppen funktionalisierten Photoinitiatoren.

Die Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Massen in Mengen zwischen 0, 1 und 20 Gew.%, vorzugsweise, 0, 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden, können als einzelne Substanz oder, wegen häufiger vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

Vorteilhafte Zusätze, die zu einer weiteren Steigerung der Reaktivität führen können, sind bestimmte tert. Amine wie z.B. Triethylamin und Triethanolamin. Auch sie können in Mengen bis zu 5 Gew.%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden.

Zu erwähnen ist abschließend noch, daß die erfindungsgemäßen Dispersionen auch thermisch vernetzt werden können. Hierbei ist der Zusatz von Initiatoren, die bei erhöhten Temperaturen Radikale bilden notwendig. Verwendbar sind z.B. Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid oder Azodiisobuttersäuredinitril. Weitere Beispiele für geeignete Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Ausgabe,

Wiley & Sons, New York beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können für die Herstellung von Beschichtungen verwendet werden.

Sie können z.B. durch Spritzen, Gießen, Drucken oder Rakeln auf Substrate wie Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier, Pappe, Leder oder Textil aufgebracht werden.

Bei der Strahlungshärtung werden die Überzüge im allgemeinen bis zu 30 min bei Temperaturen bis 100°C vorgeheizt und anschließend kurzzeitig einer UV- oder energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Hierzu werden die üblicherweise für die Härtung von Überzügen eingesetzten UV- bzw. Elektronenstrahlungsquellen verwendet.

Bei porösen Substraten, wie beispielsweise Leder, Papier, Holz, sind nur sehr kurze Vorheizzeiten erforderlich, da die Hauptmenge des Wassers vom Untergrund aufgenommen wird; bisweilen kann auf ein Vorheizen ganz verzichtet werden.

Die Beschichtungen weisen gleichzeitig bei sehr guten elastischen Eigenschaften eine große Härte auf.

Auch die Haftung der Beschichtungen und Chemikalienbeständigkeit ist sehr gut.

Beispiel 1

Polyurethandispersion a₁):

200 Gew.-Teile eines Polyesters aus Adipinsäure, Isophthalsäure (Molverhältnis 1 : 1) und 1,6 Hexandiol (OH = Zahl 112), 43 Gew.-Teile 1,4-Butandiol, 60 Gew.-Teile Bisphenol-A-diglycidetheracrylat (Addukt von 2 mol Acrylsäure an Bisphenol-A-diglycidether, 53 Teile Dimethylolpropionsäure und 100 Teile N-Methylpyrrolidon wurden bei 70°C im Vakuum entwässert und mit 322 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat bei 90°C bis zu einem NCO-Gehalt von 2,75 Gew.-% umgesetzt. Nach Verdünnen mit 800 Gew.-Teilen Aceton wurden 32 Gew.-Teile Dimethylethanolamin zugesetzt und die Lösung in 1500 Gew.-Teilen Wasser innerhalb von 10 min dispergiert. Nach 5 min wurden 21 Teile Isophorondiamin und 9 Gew.-Teile Diethylentriamin in 140 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Aceton wurde abdestilliert. Ein Teil der Dispersion wurde bei Raumtemperatur getrocknet, wobei ein Film entstand, der in Dimethylformamid unlöslich war.

Präpolymerdispersion b):

18 Gew.-% Bisphenol-A-diglycidetheracrylat
27 Gew.-% eines alkoxylierten Trimethylolpropanacrylats (MG: 500 g/mol; 100 Pas bei 23°C, Laromer® LR8748 BASF AG)
5 Gew.-% Polymerisat aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 66 : 34.

50 Gew.-% Wasser

117 g der Polyurethandispersion wurden mit 30 g der Präpolymerdispersionen gemischt, 2 g eines Photoinitiators Benzophenon/1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure® 500, der Ciba-Geigy AG, zugesetzt und der Feststoffgehalt der Dispersion mit Wasser auf 30 Gew.-% eingestellt. Das Gewichtsverhältnis Polyurethan/Präpolymer betrug 70 : 30.

Die Dispersion wurde auf halbmattem Kunst-
druckpapier (KD-Papier) aufgetragen, bei 40 °C 20 min getrocknet und unter einer Quecksilberhochdrucklampe (120 Watt/cm) im Abstand von 10 cm auf einem Band vorbeigeführt. Eine 8 µm-Schicht konnte bei einer Bandgeschwindigkeit größer 78 m/min gegenüber einem Fingernagel kratzfest gehärtet werden.

Eine 40 µm-Schicht auf Glas hatte nach 2 maligem Belichten mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min einen Pendeldämpfungswert (DIN 53157) von 115 s. Die Erichsentiefung (DIN 53156) einer 20 µm dicken bei einer 2 mal mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärteten Schicht auf Bonderblech 132 betrug 9,8 mm. Die Haftung dieser Schicht mit und ohne Gitterschnitt, die Chemikalienbeständigkeit (DIN 68860 B), Glätte und Schleifbarkeit waren sehr gut.

Beispiel 2

Polyurethandispersion a₂):

200 Gew.-Teile eines Polyesters aus Adipinsäure, Isophthalsäure (Molverhältnis 1 : 1) und 1,6-Hexandiol (OHZ 112), 80 Gew.-Teile 1,4-Butandiol, 60 Gew.-Teile Bisphenol-A-diglycidetheracrylat, 54 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 0,1 Gew.-Teile p-Methoxyphenol und 100 Gew.-Teile N-Methylpyrrolidon wurden bei 70 °C im Vakuum entwässert und mit 411 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat bei 90 °C bis zu einem NCO-Gehalt von 2,34 Gew.-% umgesetzt. Nach Verdünnen mit 800 Gew.-Teilen Aceton wurden 28 Gew.-Teile Dimethylethanolamin zugesetzt und die Lösung innerhalb von 10 min in 1000 Gew.-Teilen Wasser dispergiert. Nach 5 min wurden 21 Gew.-Teile Isophorondiamin und 9 Gew.-teile Diethylentriamin in 40 Gew.-Teile Wasser gegeben. Aceton wurde abdestilliert. Das Polyurethan war in Dimethylformamid unlöslich.

Analog Beispiel 1 wurden aus a₂ und b) eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% hergestellt, wobei das Gewichtsverhältnis des Polyurethans zum Präpolymeren 70:30 betrug.

Die Fingernagelkratzfestigkeit wurde bei 45 m/min erreicht. Die Pendeldämpfung betrug 105 s, die Erichsentiefung über 10 mm. Haftung, Chemikalienbeständigkeit und Glätte waren sehr gut.

Vergleichsbeispiel

Der Feststoffgehalt der Präpolymerdispersion b) wurde auf 30 Gew.-% eingestellt. Die Fingernagelkratzfestigkeit wurde bei 10 m/min erreicht.

Der Pendeldämpfungswert betrug 130 s und die Erichsentiefung nur 3 mm. Die Chemikalienbeständigkeiten waren sehr gut, allerdings war die Haftung nur befriedigend.

Beispiel 3

Polyurethandispersion a₃):

386,8 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Isophthalsäure/Adipinsäure/Hexandiol MG 2000 wurden mit 53,6 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 90,1 Gew.-Teile 1,4-Butandiol und 170 Gew.-Teile Methylethylketon auf 50 °C erhitzt. Es wurden 383,8 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat und 3 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und 8h auf 90 °C erhitzt. Es wurde mit 600 Gew.-Teile Aceton verdünnt und auf 30 °C abgekühlt, der NCO-Wert betrug 67 %. Dann wurde mit 28,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin neutralisiert. Es wurden 17,8 Gew.-Teile der Lösung eines stöchiometrischen Reaktionsproduktes von Hexamethylen-diisocyanat-isocyananurat und Butanonoxim in Aceton 65. %ig) zugegeben. Anschließend wurden 2000 Gew.-Teile Wasser eingeleitet und es entstand eine feinteilige Dispersion, die bei 80 mbar bis 40 °C Innentemperatur vom organischen Lösungsmittel befreit wurde. Der K-Wert betrug 51,6.

Analog Beispiel 1 wurden aus a₃ und b) eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% hergestellt, wobei das Gewichtsverhältnis des Polyurethans zum Präpolymeren 50:50 betrug.

Die Fingernagelkratzfestigkeit wurde bei 80 m/min erreicht. Die Pendeldämpfung betrug 160 s, die Erichsentiefung 9,2 mm. Haftung, Chemikalienbeständigkeit und Glätte waren sehr gut.

Beispiel 4

Polyurethandispersion a₄)

Zu einer Vorlage wie bei a₃) beschrieben, wurden 383,8 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat und 3 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktionszeit betrug bei 90 °C 6h 30 min. Nach Verdünnen mit 600 Gew.-Teile Aceton betrug der NCO-Wert 57 %. Es wurde mit 28,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin neutralisiert und mit 2100 Gew.-Teile Wasser dispergiert. Die organischen Lösungsmittel wurden bei 90 mbar und Temperaturen bis 40 °C abdestilliert. Der K-Wert betrug 51,2.

Analog Beispiel 1 wurden aus a₄ und b) eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%

% hergestellt, wobei das Gewichtsverhältnis des Polyurethans zum Präpolymeren 50:50 betrug.

Die Fingernagelkratzfestigkeit wurde bei 80 m/min erreicht. Die Pendeldämpfung betrug 124 s, die Erichsentiefung 8,5 mm. Haftung, Chemikalienbeständigkeit und Glätte waren sehr gut. 5

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare, wäßrige Bindemitteldispersionen, enthaltend 10
 - (A) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines in Wasser dispergierten Polyurethans, welches einen K-Wert größer 40 15
(gemessen in Dimethylformamid) hat oder in Dimethylformamid nicht löslich ist und einen Gehalt an polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen von maximal 0,2 mol pro 100 g Polyurethan aufweist, und 20
 - (B) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines in Wasser dispergierten Präpolymeren oder Präpolymerengemischs mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 mol polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Gruppen pro 100 g Präpolymer oder Präpolymerengemisch und einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000, wobei der K-Wert (gemessen in Dimethylformamid) kleiner 40 25
ist, und 30
 - (C) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines Schutzkolloids. 35
2. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteldispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion eines selbstdispersierbaren Polyurethans (A) mit der wäßrigen Dispersion eines Präpolymeren (B), welches mit Hilfe eines Schutzkolloids dispergiert vorliegt, gemischt wird. 40
3. Verwendung von wäßrigen Bindemitteldispersionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen, die durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung gehärtet werden. 45
4. Beschichtete Substrate, erhältlich unter Verwendung einer Bindemitteldispersion gemäß Anspruch 1. 50



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91116394.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DATABSE WPI, Nr. 80-11 725, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London, GB * Zusammenfassung * & JP-A-55-000 717 (TEIJ) 07-01-1980 --	1, 3, 4	C 09 D 175/14 C 08 F 2/46
A	US - A - 4 720 529 (KIMURA et al.) * Ansprüche; Spalte 6, Zeile 30 - Spalte 7, Zeile 13 * ----	1, 3, 4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D 175/00 C 08 F 2/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 09-01-1992	Prüfer PAMMINGER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			